

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-226743

(43)Date of publication of application : 14.08.2002

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

C09C 3/08

C09C 3/10

(21)Application number : 2001-024156

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 31.01.2001

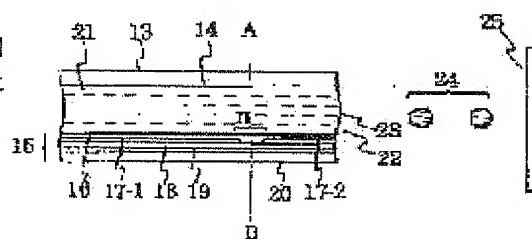
(72)Inventor : SATO SHINICHI  
TAKAYAMA HIDEKI  
KOIKE SHOJI

(54) WATER-BASED INK, INK JET RECORDING METHOD USING THE SAME, RECORDING UNIT, INK CARTRIDGE AND INK JET RECORDING APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water-based ink excellent in printing quality and fastness for various papers, and to provide an ink capable of stably recording an image excellent in quality and fastness when used for ink jet recording, an ink jet recording method and an ink jet recording apparatus.

SOLUTION: The water-based ink comprises, as essential ingredients for a color material, a self-dispersing pigment having at least one hydrophilic group bonded to the surface thereof directly or via another atomic group and a microcapsule comprising a water-insoluble color material covered with an organic polymeric compound bearing an ionic group. In the recording method, the water-based ink is employed. There are also provided a recording unit, an ink cartridge and an ink jet recording apparatus, each having incorporated the ink set therewith.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-226743

(P2002-226743A)

(43) 公開日 平成14年8月14日 (2002.8.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 9 D	11/00	C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J	2/01	B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M	5/00	C 0 9 C 3/08	4 J 0 3 7
C 0 9 C	3/08	3/10	4 J 0 3 9
	3/10	B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 16 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-24156 (P2001-24156)

(22) 出願日 平成13年1月31日 (2001.1.31)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 佐藤 真一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 高山 日出樹

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

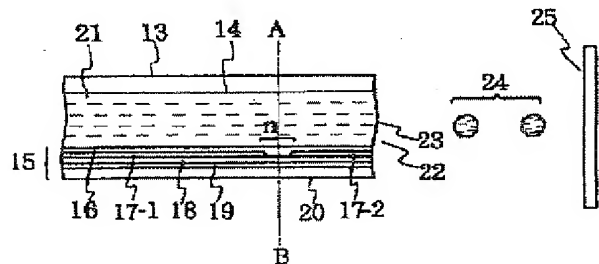
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性インク、これを用いたインクジェット記録方法、記録ユニット、インクカートリッジ、及びインクジェット記録装置

(57) 【要約】

【課題】 多様な用紙に対して良好な印字品位と耐堅牢性を持つ水性インクを提供し、インクジェット記録に用いた場合に優れた品位と堅牢性に優れた画像を安定して記録し得るインクとインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置を提供する。

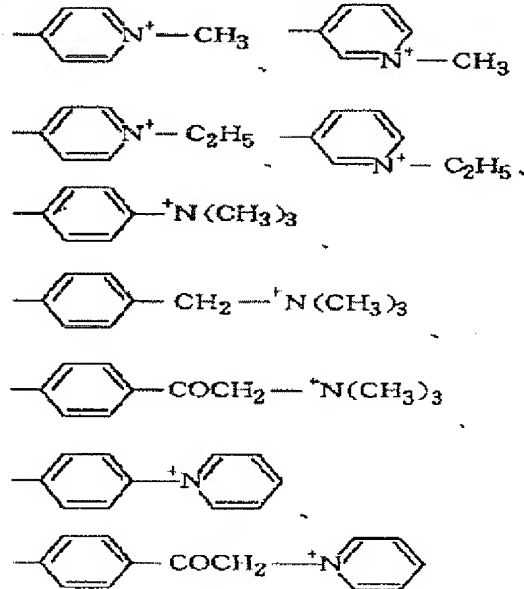
【解決手段】 色材としての必須成分として、その表面に少なくとも1種の親水性基が直接もしくは他の原子団を介して結合している自己分散顔料と、イオン性基を有する有機高分子化合物によって水不溶性色材が被覆されてなるマイクロカプセルとを含有することを特徴とする水性インク。並びにこれを用いた記録方法。さらにこのインクセットを組み込んだ記録ユニット・インクカートリッジ・インクジェット記録装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 色材としての必須成分として、その表面に少なくとも 1 種の親水性基が直接もしくは他の原子団を介して結合している自己分散顔料と、有機高分子化合物によって顔料が被覆されてなるマイクロカプセルとを含有することを特徴とする水性インク。

【請求項 2】 該自己分散顔料に結合している該親水性基が下記に示す親水性基の中から選択される少なくとも \*



(但し、式中の M は水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わし、R は炭素原子数 1 ～ 12 のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基を表わす。)

【請求項 3】 該自己分散顔料に結合している該親水性基が  $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{PO}_3\text{HM}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHCOR}$  の中から選択される少なくとも一種であり、更に該他の原子団が炭素原子数 1 ～ 12 のアルキル基、置換もしくはは無置換のフェニル基又は置換もしくはは無置換のナフチル基である請求項 1 または 2 に記載の水性インク。(但し、式中の M は水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わし、R は炭素原子数 1 ～ 12 のアルキル基、置換もしくはは無置換のフェニル基又は置換もしくはは無置換のナフチル基を表わす。)

【請求項 4】 前記マイクロカプセルがイオン性基を有する有機高分子化合物によって顔料が被覆されているものである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の水性インク。

【請求項 5】 該有機高分子化合物がアニオン性基含有有機高分子化合物である請求項 4 に記載の水性インク。

【請求項 6】 該マイクロカプセルが、該アニオン性基含有有機高分子化合物類のアニオン性基の一部又はすべてに塩基性化合物を作用させ中和して水に対する溶解能を付与し、前記顔料と水性媒体中で混練した後、酸性化

\* 一種であり、更に該他の原子団が炭素原子数 1 ～ 12 のアルキル基、置換もしくはは無置換のフェニル基又は置換もしくはは無置換のナフチル基である請求項 1 に記載の水性インク。

$-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、  
 $-\text{PO}_3\text{HM}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHCOR}$ 、  
 $-\text{NH}_3^+$ 、 $-\text{NR}_3^+$ 、

【化 1】

合物を作用させ pH を中性又は酸性にして該アニオン性基含有有機高分子化合物類を析出させて該顔料に固着することからなる製法によって得られる含水ケーキを、再度別途に塩基性化合物を作用させ該アニオン性基の一部又はすべてを中和させて分散させて得られたものである請求項 5 に記載の水性インク。

【請求項 7】 該マイクロカプセルが、水に対して自己分散能を有するアニオン性有機高分子化合物類と前記顔料とを含有する混合体を有機溶媒相とし、該有機溶媒相に水を投入するか、もしくは水中に該有機溶媒相を投入することにより分散させて得られたものである請求項 5 または 6 に記載の水性インク。

【請求項 8】 エチレンオキサイドユニットを 20 以上含む非イオン性界面活性剤をさらに含む請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の水性インク。

【請求項 9】 前記界面活性剤を 0.1 ～ 5 重量%含む請求項 8 に記載の水性インク。

【請求項 10】 前記界面活性剤を 0.1 ～ 2 重量%含む請求項 8 または 9 に記載の水性インク。

【請求項 11】 インクにエネルギーを与えて、該インクを飛翔させて被記録材に付与して行なうインクジェット記録方法において、該インクが請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の水性インクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 12】 該エネルギーが、熱エネルギーである請求項 11 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 13】 該エネルギーが、力学的エネルギーである請求項 11 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 14】 該被記録材が普通紙である請求項 11 ～13 のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項 15】 該被記録材が少なくとも一方の面にインクを受容するコーティング層を持つ被記録媒体である請求項 11 ～13 のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項 16】 インクを収容したインク収容部、該インクを吐出させるためのヘッド部を備えた記録ユニットにおいて、該インクが請求項 1 ～10 のいずれかに記載の水性インクであることを特徴とする記録ユニット。

【請求項 17】 インクを収容したインク収容部を備えたインクカートリッジにおいて、該インクが請求項 1 ～10 のいずれかに記載の水性インクであることを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項 18】 インクを収容したインク収容部と、該インクを熱エネルギーの作用によりインク滴として吐出させるためのヘッド部を有する記録ユニットを備えたインクジェット記録装置において、該インクが請求項 1 ～10 のいずれかに記載の水性インクであることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項 19】 インクを収容したインク収容部を備えたインクカートリッジと、該インクを熱エネルギーの作用により吐出させるためのヘッド部を備えたインクジェット記録装置において、該インクが請求項 1 ～10 のいずれかに記載の水性インクであることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項 20】 該インクカートリッジに収容したインクを、該記録ヘッドに対して供給するインク供給部を有する請求項 19 に記載のインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性顔料インク、インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置に関し、更に詳しくは、インクジェット記録に適した色材を用いた水性インク、該インクを用いたインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、印刷インクの着色剤として、耐水性や耐光速等の堅牢性に優れた顔料が広く用いられているが、顔料を水性インクの色材として用いるためには、水性媒体中に顔料を安定して分散させることが要求される。そのため、一般的には均一分散系を得るために、分散剤を添加して顔料を水性媒体中に分散させる方法がとられている。

【0003】しかしながら、この分散剤を使用する方法によってもインクジェット用途としては必ずしも充分に

満足し得る分散性が得られず、新しい顔料分散方法が提案されている。

【0004】例えば、特開平 5-186704 号公報や特開平 8-3498 号公報には、カーボンの表面に水溶性基を導入することによって、分散剤を使用することなく安定に分散させることができる自己分散型顔料が開示されている。また米国特許 554739 号公報には、顔料の表面に少なくとも 1 種の親水性基が直接もしくは他の原子団を介して結合された自己分散型顔料からなる色材が開示されている。さらに特開平 10-140065 号公報にはイオン性基を有する有機高分子化合物によって水不溶性色材が被覆されてなるマイクロカプセルが開示されている。

【0005】これらの色剤はそれぞれ分散剤系の顔料インクと比較すると優れた部分が多いが、特にインクジェット用途における、コピー用紙などの普通紙や、フォト媒体と呼ばれる、基材にインク受容層を設けたインクジェット専用紙など、多様な用紙に対して発色性や定着性、画像堅牢性等の要求項目に広く対応するには未だ至っていないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、上記したような従来の問題を解決し、多様な用紙に対して良好な印字品位と耐堅牢性を持つ水性インクを提供し、インクジェット記録に用いた場合に優れた品位と堅牢性に優れた画像を安定して記録し得るインクとインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、色材としての必須成分として、その表面に少なくとも 1 種の親水性基が直接もしくは他の原子団を介して結合している自己分散顔料と、イオン性基を有する有機高分子化合物によって顔料が被覆されてなるマイクロカプセルとを含有することを特徴とする水性インクである。

【0008】また、本発明は、インクを飛翔させて被記録材に付与して記録を行なうインクジェット記録方法において、前記載の水性インクを用いることを特徴としたインクジェット記録方法に関するものであり、被記録材は普通紙も利用できるが、好ましくは、少なくとも親水性ポリマー及び/又は無機多孔質体を含むコーティング支持体が適用される。

【0009】また、本発明は、インクを収容したインク収容部、該インクを吐出させるためのヘッド部を備えた記録ユニットにおいて、該インクが前記載の水性インクであることを特徴とする記録ユニットに関するものである。

【0010】また、本発明は、インクを収容したインク収容部を備えたインクカートリッジにおいて、該インク

が前記記載の水性インクであることを特徴とするインクカートリッジに関するものである。

【0011】また、本発明は、インクを収容したインク収容部と、該インクを熱エネルギーの作用によりインク滴として吐出させるためのヘッド部を有する記録ユニットを備えたインクジェット記録装置において、該インクが前記記載の水性インクであることを特徴とするインクジェット記録装置に関するものである。

【0012】また、本発明は、インクを収容したインク収容部を備えたインクカートリッジと、該インクを熱エネルギーの作用により吐出させるためのヘッド部を備えたインクジェット記録装置において、該インクが前記記載の水性インクであることを特徴とするインクジェット記録装置に関するものであり、インクカートリッジに収容したインクを、前記記録ヘッドに対して供給するインク供給部を有することがより好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】次に、好ましい実施の形態を挙げ、本発明をより詳細に説明する。

【0014】【作用】本発明は、必須成分として、水中に分散させるための処理方法が異なる2種類の色材を含有することを特徴としている。種類の異なる色材、特に処理の異なる2種の顔料を共存させるのは、水分散の安定性に対しては、一般に各々の欠点のみが表面に現れてしまい、長所を生かすことが出来ないと考えられている。

【0015】しかし、本発明において共存する2種類の色材は、それぞれが特に分散剤無しに安定した分散を保つことが出来る色材であるが故に、それぞれの長所を引き出し合うことが可能となり、特にインクジェット記録に用いた場合に多様な用紙に対して良好な印字品位と耐堅牢性を持つ画像を形成することが可能となる。

【0016】以下、本発明の顔料インクを構成する材料について夫々説明する。

【0017】【自己分散顔料】先ず、第一の色材としては、少なくとも一種の親水性基が顔料の表面に直接若しくは他の原子団を介して結合した自己分散型顔料を用いる。この結果、従来のインクの様には、顔料を分散させるための分散剤が不要となる。本発明で使用する自己分散

型顔料としては、イオン性を有するものが好ましく、アニオン性に帯電したものやカチオン性に帯電したものが好適である。

【0018】アニオン性に帯電した顔料表面に結合されている親水性基としては、例えば、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{HM}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHCOR}$  (但し、式中のMは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わし、Rは炭素原子数1~12のアルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基又は置換もしくは無置換のナフチル基を表わす。)等が挙げられる。ここでフェニル基及びナフチル基の置換基としては、例えば炭素数1~6の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

【0019】本発明においては、これらの中で、特に、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ が顔料表面に結合されたものを用いることが好ましい。

【0020】又、上記親水性基中の「M」は、アルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、有機アンモニウムとしては、モノ乃至トリメチルアンモニウム、モノ乃至トリエチルアンモニウム、モノ乃至トリメタノールアンモニウムが挙げられる。

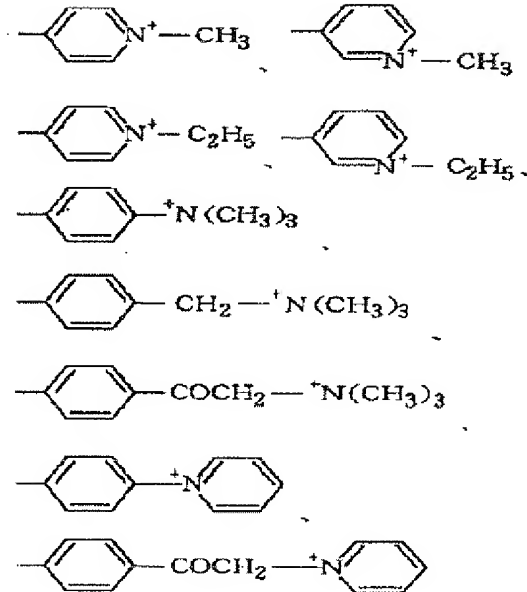
【0021】アニオン性に帯電した顔料を得る方法としては、顔料表面に $-\text{COONa}$ を導入する方法として、例えば、顔料を次亜塩素酸ナトリウムで酸化処理する方法が挙げられるが、勿論、本発明はこれらに限定されるわけではない。

【0022】カチオン性に帯電した顔料表面に結合されている親水性基としては、例えば、第4級アンモニウム基が好ましく、より好ましくは、下記に挙げる第4級アンモニウム基が挙げられ、本発明においては、これらのいずれかが顔料表面に結合されたものが色材として好ましく使用される。

【0023】 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{PO}_3\text{HM}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHCOR}$ 、 $-\text{NH}_3^+$ 、 $-\text{NR}_4^+$ 、

【0024】

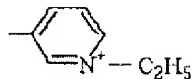
【化2】



【0025】上記した様な親水基が結合されたカチオン性の自己分散型顔料を製造する方法としては、例えば、下記に示す構造のN-エチルピリジル基を結合させる方法としては、顔料を3-アミノ-N-エチルピリジニウムブロマイドで処理する方法が挙げられるが、勿論、本発明はこれに限定されない。

【0026】

【化3】



【0027】又、本発明においては、上記に挙げた様な親水性基が、他の原子団を介して顔料の表面に結合されていてもよい。他の原子団としては、例えば、炭素原子数1~12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基が挙げられる。上記した親水性基が他の原子団を介して顔料の表面に結合する場合の具体例としては、例えば、 $-C_2H_4COOM$ 、 $-PhSO_3M$ 、 $-C_6H_4NH_3^+$ 等が挙げられるが、勿論、本発明はこれらに限定されない。

【0028】顔料表面に親水性官能基を導入する方法として、例えば顔料にp-アミノベンゼンスルホン酸をジアゾ化し顔料に反応させる方法が挙げられるが、もちろん本発明はこれらに限定されるわけではない。上記のようなジアゾ化による親水性官能基導入においては、副反応を抑えるために顔料が第1級アミンを持たないことが望ましい。

【0029】本発明の水性顔料インクに用いる自己分散型顔料は、顔料表面の親水性基によってカチオン性もしくはアニオン性に帯電しており、そのイオンの反発によって水分散性を有し、又、その親水性基により親水性も向上している。そのため、長期間放置されても、顔料の

粒径や粘度が増大したりすることなく水性媒体中に安定して分散された水性顔料インクが得られる。

【0030】[マイクロカプセル]本発明におけるマイクロカプセルについて説明する。本発明のマイクロカプセルは、有機高分子化合物によって水不溶性色材が被覆されてなることを特徴とする。ここで被覆するというのは必ずしもコアとなる水不溶性色材を有機高分子化合物が「完全に」覆っていることを必要とはしていない。これから述べる製法によって、有機高分子化合物が水不溶性色材の表面を覆うことによって所望の性能を発揮すれば、本発明におけるマイクロカプセルであると言える。

【0031】(マイクロカプセル化の方法)マイクロカプセル化の方法としては、従来公知の方法として化学的製法、物理的製法、物理化学的方法、機械的製法等が挙げられる。おもに界面重合法(2種のモノマーもしくは2種の反応物を分散相と連続相に別々に溶解しておき、両者の界面において両物質を反応させて壁膜を形成させる方法)、in-situ重合法(液体または気体のモノマーと触媒、もしくは反応性の物質2種を連続相核粒子側のどちらか一方から供給して反応を起こさせ壁膜を形成させる方法)、液中硬化被膜法(芯物質粒子を含む高分子溶液の滴を硬化剤などにより、液中で不溶化して壁膜を形成する方法)、コアセルベーション(相分離)法(芯物質粒子を分散している高分子溶液を高濃度の高いコアセルベート(濃厚相)と希薄相に分離させ、壁膜を形成させる方法)、液中乾燥法(芯物質を壁膜物質の溶液に分散した液を調製し、この分散液の連続相が混和しない液中に分散液を入れて、複合エマルジョンとし、壁膜物質を溶解している媒質を徐々に除くことで壁膜を形成させる方法)、融解分散冷却法(加熱すると液状に熔融し常温では固化する壁膜物質を利用し、この物質を加熱液化し、その中に芯物質粒子を分散し、それを微細な粒子にして冷

却し壁膜を形成させる方法)、気中懸濁被覆法(粉体の芯物質粒子を流動床によって気中に懸沸し、気流中に浮遊させながら、壁膜物質のコーティング液を噴霧混合させて、壁膜を形成させる方法)、スプレードライイング法(カプセル化原液を噴霧してこれを熱風と接触させ、揮発分を蒸発乾燥させ壁膜を形成させる方法)等が挙げられる。

【0032】特に、インクジェット用途に用いる場合には、さらに微細で且つ均一なマイクロカプセル顔料を得る目的に適している酸析法または転相法を利用することがさらに好ましい。

【0033】酸析法はアニオン性基含有有機高分子化合物類のアニオン性基の一部又はすべてを塩基性化合物をもって中和し、有機顔料又はカーボンブラックと、水性媒体中で混練する工程、及び、酸性化合物をもってpHを中性又は酸性にしてアニオン性基含有有機高分子化合物類を析出(酸析)させて顔料に固着する工程とからなる製法によって得られる含水ケーキを、塩基性化合物を用いてアニオン性基の一部又はすべてを中和させることにより得る方法である。このようにすることによって、分散剤無しに水分分散可能であり、微細で高顔料分のアニオン性マイクロカプセル化顔料を含有する水性分散液を製造することができる。

【0034】転相法は水に対して自己分散能又は溶解能を有するアニオン性有機高分子化合物類と有機顔料又はカーボンブラックとの複合物または複合体、あるいは有機顔料又はカーボンブラックと硬化剤及びアニオン性有機高分子化合物との混合体を有機溶媒相とし、該有機溶媒相に水を投入するか、あるいは、水中に該有機溶媒相を投入して、マイクロカプセル化する。このようにすることによって、分散剤無しに水分分散可能であり、微細で高顔料分のアニオン性マイクロカプセル化顔料を含有する水性分散液を製造することができる。上記転相法において、有機溶媒相中に、記録液用のビヒクルや添加剤を混入させて製造しても何等問題はない。特に、直接記録液用の分散液を製造できることから言えば、記録液用のビヒクルを混入させる方がより好ましい。

【0035】(溶剤)またマイクロカプセル化の際に用いられる溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルキルアルコール系、ベンゾール、トルオール、キシロール等の芳香族炭化水素系、酢酸メチル、エチル、ブチル等のエステル系、クロロホルム、二塩化エチレン等の塩素化炭化水素系、アセトン、ジオキサン、セロソルブ系の溶剤等が用いられる。

【0036】(マイクロカプセルのカプセルの材料)マイクロカプセルのカプセルの材料は、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ポリウレア、エポキシ樹脂、ポリカーボネイト、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、多糖類、ゼラチン、アラビアゴム、デキストラン、カゼイン、タンパク質、天然ゴム、

カルボキシポリメチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、セルロース、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリスチレン、ナイロン、(メタ)アクリル酸の重合体または共重合体、(メタ)アクリル酸エステルの重合体または共重合体、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アルギン酸ナトリウム、脂肪酸、パラフィン、ミツロウ、水ロウ、硬化牛脂、カルナバロウ、アルブミン等が用いられる。

【0037】これらの中でも特にカルボン酸基またはスルホン酸基等のアニオン性基を有する有機高分子化合物を使用することが好ましい。

【0038】特に上記の中で界面重合法では、ポリエステル、ナイロン、ポリウレタン、ポリビニルピロリドン、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂等が、in-situ重合法で、(メタ)アクリル酸エステルの重合体または共重合体、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド等が、液中硬化法では、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ゼラチン、アルブミン、エポキシ樹脂等が、コアセルベーション法では、ゼラチン、セルロース類、カゼイン等の組合せが好ましい。

【0039】(アニオン性有機高分子化合物)この中で、アニオン性有機高分子化合物についてさらに詳細に述べると、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基の如きアニオン性基を有する有機高分子化合物類中のアニオン性基を、アンモニアやトリエチルアミンの如き有機アミンや水酸化ナトリウム、水酸化カリウムや水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物を用いて中和することによって得られるものであって、この中和により水に対する自己分散能又は溶解能が付与されたものが挙げられる。特に望ましい自己分散能又は溶解能は、カルボキシル基を有する有機高分子化合物類中のカルボキシル基を、塩基で以て中和せしめるという形のものである。これらアニオン性基含有有機高分子化合物類中には、これらのアニオン性基を2種以上有していても良い。

【0040】そのようなアニオン性基を有する有機高分子化合物類としては、アニオン性基を中和することにより水に対する自己分散能や溶解能を付与することのできる物であればよく、例えば、ポリビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、アミノ系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリアミド系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、フェノール系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系高分子化合物、あるいはこれらの混合物などであって、アニオン性

基を有する樹脂等が挙げられる。

【0041】上記アニオン性基を有する有機高分子化合物類の中でもアクリル系樹脂が好ましく、必須成分としてアクリル酸及び/又はメタクリル酸と、そのアルキルエステル及び/又はそのヒドロキシアリルエステルとを含有し、更に必要によりスチレンを含有しているものが特に好ましい。

【0042】またその量は、有機顔料またはカーボンブラックに対して 10%以上であることが好ましく、より好ましくは 20%~50%である。何故ならば 20%以下では十分な分散性及び耐擦過性が得られにくくなったり、有機顔料またはカーボンブラックが十分に微細に分散されづらくなるといった別な問題を生じる可能性があるからである。

#### 【0043】[色材]

(黒色自己分散顔料:カーボンブラック)黒色自己分散顔料に使用される顔料としてはカーボンブラックが好適に使用される。

【0044】例えば、ファーンズブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック顔料で、例えば、レイヴァン(Raven)7000、レイヴァン5750、レイヴァン5250、レイヴァン5000 ULTRA-、レイヴァン3500、レイヴァン2000、レイヴァン1500、レイヴァン1250、レイヴァン1200、レイヴァン1190 ULTRA-II、レイヴァン1170、レイヴァン1255(以上コロニア社製)、ブラックパールズ(Black Pearls) L、リーガル(Regal)400R、リーガル330R、リーガル660R、モウグル(Mogul) L、モナク(Monarch)700、モナク800、モナク880、モナク900、モナク1000、モナク1100、モナク1300、モナク1400、ヴァルカン(valcan) X C-72R(以上キャボット社製)、カラーブラック(Color Black) FW1、カラーブラックFW2、カラーブラックFW2 V、カラーブラックFW18、カラーブラックFW200、カラーブラックS150、カラーブラックS160、カラーブラックS170、プリンテックス(Printex)35、プリンテックスU、プリンテックスV、プリンテックス140U、プリンテックス140V、スペシャルブラック(Special Black)6、スペシャルブラック5、スペシャルブラック4A、スペシャルブラック4(以上デグッサ社製)、No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100(以上三菱化学社製)や、本発明のために新たに試作されたものも使用することができるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0045】(自己分散型有機顔料)本発明における自己分散型有機顔料としては、例えば、USP5837045、特開平11-189739号公報等で提案されている。

【0046】有機顔料として具体的には、トルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザエロー、ベンジジン

エロー、ピラズロンレッドなどの不溶性アゾ顔料、リトールレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット、パーマネントレッド2Bなどの溶性アゾ顔料、アリザリン、インダントロン、チオインジゴマルーンなどの建築染料からの誘導体、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン系顔料、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタなどのキナクリドン系顔料、ペリレンレッド、ペリレンスカーレットなどのペリレン系顔料、イソインドリノンエロー、イソインドリノンオレンジなどのイソインドリノン系顔料、ベンズイミダゾロンエロー、ベンズイミダゾロンオレンジ、ベンズイミダゾロンレッド等のイミダゾロン系顔料、ピランスロンレッド、ピランスロンオレンジなどのピランスロン系顔料、チオインジゴ系顔料、縮合アゾ系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、フラバンスロンエロー、アシルアミドエロー、キノフタロンエロー、ニッケルアゾエロー、銅アゾメチンエロー、ペリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンスラキノニルレッド、ジオキサジンバイオレット等のその他の顔料が例示できる。

【0047】また、有機顔料をカラーインデックス(C.I.)ナンバーにて示すと、C.I.ピグメントイエロー 1、2、13、14、17、20、24、74、83、86、93、97、109、110、117、120、125、128、137、138、147、148、150、151、153、154、166、168、180、185、C.I.ピグメントオレンジ 16、36、43、51、55、59、61、71、C.I.ピグメントレッド 9、48、49、52、53、57、97、122、123、149、168、175、176、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240、254、255、272、C.I.ピグメントバイオレット 19、23、29、30、37、40、50、C.I.ピグメントブルー 15、15:1、15:3、15:4、15:6、22、60、64、C.I.ピグメントグリーン 7、36、C.I.ピグメントブラウン 23、25、26 等が例示できる。

【0048】特にこれらの顔料の中でも、C.I.ピグメントイエロー 74、93、97、110、120、128、138、147、148、150、151、154、180、185、C.I.ピグメントレッド 122、C.I.ピグメントバイオレット 19、C.I.ピグメントブルー 15、15:1、15:3、15:4 等がさらに好ましい。

【0049】(マイクロカプセルに使用される色材)マイクロカプセルに使用される色材としては、顔料が好適に使用できる。黒色顔料としては前述したカーボンブラックが好適である。この場合、表面が樹脂、例えば塩化ビニル/酢酸ビニル共重合樹脂などのビニル樹脂で処理された物を用いると、有機溶剤中に分散しやすいので好ましい。

【0050】有機顔料として前述した顔料群が好ましく使用できる。

【0051】[界面活性剤]本発明の水性インクには、エチレンオキサライドユニットを 20 以上含む非イオン性界



面活性剤をさらに含むことが好ましい。例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンラセチルエーテル、ポリオキシエチレンラステアシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルアミン、ポリオキシエチレン等のエチレンオキサド鎖が 20 以上のものを具体例として挙げることが出来るが、もちろん本発明はこれらに限定されるものではない。エチレンオキサド鎖は 20 以上であれば問題ないが、好ましくは 20~50 が好適である。

【0052】これらの界面活性剤は、インク中に 0.1~5 重量%含まれることが好ましく、0.1~2 重量%であるとさらに好ましい。

【0053】【記録方法】本発明のインクは、インクにエネルギーを与えて、インクを飛翔させて行なうインクジェット記録方法に使用することで、その効果をさらに発揮することが出来る。

【0054】エネルギーとしては、熱エネルギーや力学的エネルギーを用いることが出来るが、熱エネルギーを用いる場合が最も好ましい。

【0055】【被記録材】本発明のインクジェット記録方法においては、被記録材としてはもちろん限定されるものではないが、普通紙や、いわゆるインクジェット専用紙と呼ばれる、少なくとも一方の面にインクを受容するコーティング層を持つ被記録媒体等が好ましく使用される。

【0056】コーティング層を持つ被記録媒体としては、少なくとも親水性ポリマー及び/又は無機多孔質体を含む少なくとも一方の面にインクを受容するコーティング層を持つ被記録媒体に対し画像を形成した場合に、特に優れた効果が発揮される。即ち、このような被記録媒体のインク受容層を構成する親水性ポリマーや無機多孔質体は、大気中の酸素、オゾン、種々の光源等を介して、化学的或いは物理的作用により有機顔料の光退色を促進する傾向があるが、本発明のインクセットを使用して画像を形成すれば、耐光性を満足し得る画像が得られる。

【0057】上記した被記録媒体のインク受容層を構成する親水性ポリマーとしては、従来公知の物質を使用することが出来る。例えば、デンプン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸ナトリウム、架橋型ポリアクリル酸、ポリビニルメチルエーテル、ポリスチレンスルホン酸、4級ポリビニルピリジン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリアミン、水性ウレタン樹脂、水溶性アクリル樹脂、水溶性エポキシ化合物、水溶性ポリエステル等を挙げるこ

ができる。又、上記ポリマーの変性物、例えば、カチオン変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルピロリドン等のイオン変性物等も適宜使用することが出来る。更に、上記被記録媒体のインク受容層を構成するために用いられる無機多孔質体としては、シリカゲル、アルミナ、ゼオライト及び多孔質ガラス等を挙げることが出来る。

【0058】【記録装置】次に、上記した本発明の水性顔料インクを用いて記録を行なうのに好適な、本発明のインクジェット記録装置の一例を以下に説明する。

【0059】(熱エネルギーを利用したインクジェット記録装置) 先ず、熱エネルギーを利用したインクジェット記録装置の主要部であるヘッド構成の一例を図1及び図2に示す。図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での切断断面図である。ヘッド13はインクを通す流路(ノズル)14を有するガラス、セラミック、シリコン又はプラスチック板等と発熱素子基板15とを接着して得られる。発熱素子基板15は酸化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン等で形成される保護層16、アルミニウム、金、アルミニウム-銅合金等で形成される電極17-1及び17-2、HfB<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>N、TaAl等の高融点材料から形成される発熱抵抗体層18、熱酸化シリコン、酸化アルミニウム等で形成される蓄熱層19、シリコン、アルミニウム、窒化アルミニウム等の放熱性のよい材料で形成される基板20よりなっている。

【0060】上記ヘッド13の電極17-1及び17-2にパルス状の電気信号が印加されると、発熱素子基板15のnで示される領域が急速に発熱し、この表面に接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21がヘッドのノズル14を通して吐出し、吐出オリフィス22よりインク小滴24となり、被記録材25に向かって飛翔する。図3には、図1に示したヘッドを多数並べたマルチヘッドの一例の外観図を示す。このマルチヘッドは、マルチノズル26を有するガラス板27と、図1に説明したものと同一ような発熱ヘッド28を接着して作られている。

【0061】図4に、このヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。図4において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持固定されており、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッド65による記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。

【0062】62は記録ヘッド65の突出口面のキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配置され、記録ヘッド65の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行なう構成を備える。更に、63はブレード61に隣接して設

けられるインク吸収体であり、ブレード 61 と同様、記録ヘッド 65 の移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード 61、キャップ 62 及びインク吸収体 63 によって吐出回復部 64 が構成され、ブレード 61 及びインク吸収体 63 によって吐出口面に水分、塵埃等の除去が行なわれる。

【0063】65 は、吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行なう記録ヘッド、66 は記録ヘッド 65 を搭載して記録ヘッド 65 の移動を行なうためのキャリッジである。キャリッジ 66 はガイド軸 67 と摺動可能に係合し、キャリッジ 66 の一部はモーター 68 によって駆動されるベルト 69 と接続(不図示)している。これによりキャリッジ 66 はガイド軸 67 に沿った移動が可能となり、記録ヘッド 65 による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0064】51 は被記録材を挿入するための紙給部、52 は不図示のモーターにより駆動される紙送りローラーである。これらの構成により記録ヘッド 65 の吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラー 53 を配した排紙部へ排紙される。以上の構成において記録ヘッド 65 が記録終了してホームポジションへ戻る際、吐出回復部 64 のキャップ 62 は記録ヘッド 65 の移動経路から退避しているが、ブレード 61 は移動経路中に突出している。その結果、記録ヘッド 65 の吐出口がワイピングされる。

【0065】尚、キャップ 62 が記録ヘッド 65 の吐出口面に当接してキャッピングを行なう場合、キャップ 62 は記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。記録ヘッド 65 がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ 62 及びブレード 61 は上記したワイピングの時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド 65 の吐出口面はワイピングされる。上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行なわれる。

【0066】図5は、記録ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで 40 は供給用インクを収容したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓 42 が設けられている。この栓 42 に針(不図示)を挿入することにより、インク袋 40 中のインクをヘッドに供給可能にする。44 は廃インクを受容するインク吸収体である。インク収容部としてはインクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが好ましい。

【0067】本発明で使用するインクジェット記録装置としては、上述のようにヘッドとインクカートリッジ

とが別体となったものに限らず、図6に示すようなそれらが一体になったものにも好適に用いられる。図6において、70 は記録ユニットであり、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収容されており、かかるインク吸収体中のインクが複数オリフィスを有するヘッド部71 からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としてはポリウレタンを用いることが本発明にとって好ましい。又、インク吸収体を用いず、インク収容部が内部にバネ等を仕込んだインク袋であるような構造でもよい。72 はカートリッジ内部を大気に連通させるための大気連通口である。この記録ユニット 70 は図4に示す記録ヘッド 65 に換えて用いられるものであって、キャリッジ 66 に対して着脱自在になっている。

【0068】(力学的エネルギーを利用したインクジェット記録装置)次に、力学的エネルギーを利用したインクジェット記録装置の好ましい一例としては、複数のノズルを有するノズル形成基板と、ノズルに対向して配置される圧電材料と導電材料からなる圧力発生素子と、この圧力発生素子の周囲を満たすインクを備え、印加電圧により圧力発生素子を変位させ、インクの小液滴をノズルから吐出させるオンデマンドインクジェット記録ヘッドを挙げることができる。その記録装置の主要部である記録ヘッドの構成の一例を図7に示す。

【0069】ヘッドは、インク室(不図示)に連通したインク流路 80 と、所望の体積のインク滴を吐出するためのオリフィスプレート 81 と、インクに直接圧力を作用させる振動板 82 と、この振動板 82 に接合され、電気信号により変位する圧電素子83 と、オリフィスプレート 81、振動板 82 等を指示固定するための基板 84とから構成されている。

【0070】図7において、インク流路 80 は、感光性樹脂等で形成され、オリフィスプレート 81 は、ステンレス、ニッケル等の金属を電鍍やプレス加工による穴あけ等により吐出口 85 が形成され、振動板 82 はステンレス、ニッケル、チタン等の金属フィルム及び高弾性樹脂フィルム等で形成され、圧電素子 83 は、チタン酸バリウム、PZT等の誘電体材料で形成される。以上のような構成の記録ヘッドは、圧電素子 83 にパルス状の電圧を与え、歪み応力を発生させ、そのエネルギーが圧電素子 83 に接合された振動板を変形させ、インク流路 80 内のインクを垂直に加圧しインク滴(不図示)をオリフィスプレート 81 の吐出口 85 より吐出して記録を行なうように動作する。このような記録ヘッドは、図4に示したものと同様なインクジェット記録装置に組み込んで使用される。インクジェット記録装置の細部の動作は、先述と同様に行なうもので差しつかえない。

【0071】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。尚、文中「部」及び「%」とある

のは、特に断りのない限り重量基準である。

【0072】[自己分散型顔料分散液の作成]

(自己分散ブラック顔料分散液1)市販の酸性カーボンブラック「MA8」(pH3.5)[三菱化学社製]300gを水 1000 mLに良く混合した後に次亜塩素酸ナトリウム(有効塩素濃度 12%)450g を滴下して、100~105℃で8時間攪拌した。得られたスラリーを東洋ろ紙No.2(アドバンティス社製)でろ過し、顔料粒子が洩れるまで水洗した。この顔料ウェットケーキを水 3000mLに再分散し電導度 0.2μS まで逆浸透膜で脱塩した。さらに、この顔料分散液を顔料濃度 10重量%に濃縮して、親水性基が直接結合したアニオン性に帯電した自己分散ブラック顔料分散液Aを得た。

【0073】(自己分散ブラック顔料分散液2)表面積が 230m<sup>2</sup>/gでDBP吸油量が 70mL/100g のカーボンブラック 10g と、p-アミノ-N-安息香酸 3.41g とを水 72g によく混合した後、これに硝酸 1.62g を滴下して 70℃で攪拌した。数分後、5g の水に 1.07g の亜硝酸ナトリウムを溶かした溶液を加え、更に1時間攪拌した。得られたスラリーを東洋ろ紙No.2(アドバンティス社製)でろ過して、顔料粒子を充分に水洗し、90℃のオーブンで乾燥させた後、この顔料に水を足して顔料濃度 10重量%の顔料水溶液を作製した。以上の方法により、下記式で表したように、表面に、フェニル基を介して親水性基が結合したアニオン性に帯電した自己分散ブラック顔料分散液Bを得た。

【0074】(自己分散シアン顔料分散液)フタロシアニンブルー(「ファストゲン・ブルー・TGR」(大日本インキ化学工業(株)製のC.I.ピグメント・ブルー 15:3) 20g と p-アミノベンゼンスルホン酸(関東化学製)4.0g を 70℃のウォーターバスに浸したビーカー中で混合した。亜硝酸ナトリウム(関東化学製)1.68g を 74.32g の脱イオン水に溶かした溶液を前者のビーカー中に攪拌しながらすばやく注ぎ、スラリー状の顔料を得た。得られたスラリーの pHを塩酸(関東化学製)により 2.0 に調整した。その後、70℃のままマグネチックスターラーによって1時間攪拌し、70℃のオーブンにより、スラリーの乾燥を行なった。得られた乾燥物をメタノールによるソックスレー抽出を 10時間行ない、副生成物の除去とともに再乾燥を行なった。以上の方法によってC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>によって表面修飾されたフタロシアニン顔料を得た。更に、この顔料に水を足して顔料濃度 10重量%の自己分散シアン顔料分散液Cを得た。

【0075】(自己分散マゼンタ顔料分散液)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>によって表面修飾されたキナクリドン顔料を、フタロシアニンブルーの代わりにジメチルキナクリドン(「ファストゲン・スーパー・マゼンタ・RTS」(大日本インキ化学工業(株)製のC.I.ピグメント・レッド 122) 20g 用意し、顔料分散液2と同様の操作方法によって得た。更に、更に、この顔料に水を足して顔料濃度 1

0重量%の自己分散マゼンタ顔料水溶液Dを得た。

【0076】(自己分散イエロー顔料分散液)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>によって表面修飾されたアゾ顔料を、フタロシアニンブルーの代わりにC.I.ピグメントイエロー 74(クラリアント社製)20g 用意し、顔料分散液2と同様の操作方法によって得た。更に、この顔料に水を足して顔料濃度 10重量%の自己分散イエロー顔料水溶液Eを得た。

【0077】[マイクロカプセル顔料分散液の作成]

(ブラックマイクロカプセル分散体1)黒色ソルベント染料(C.I.ソルベントブラック 27) 20g をメチルエチルケトン 60g 中に溶解し、該溶液にエポキシ樹脂(ビスフェノールA/ジグリシジルエーテル系、エポキシ当量 184~194) 10g を加えて加温下均質に混合した混合物を、約 70℃に加温された5%ポリビニルアルコール水溶液の 50g 中に 0.5~1.5μm の微小滴となるようホモミキサーで乳化させる。得られた乳化液を攪拌しつつ、そこにエポキシ樹脂硬化剤(脂肪族ポリアミン)2.5g を水 22.5g 中に溶解した溶液を約1時間かけて微量づつ滴下することにより、メチルエチルケトンが揮散して黒色ソルベント染料内包のブラックマイクロカプセル分散体Fを得た。前記微粒子は平均粒子径 1.5μm であった。

【0078】(ブラックマイクロカプセル分散体2)塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体樹脂で表面処理されたカーボンブラック加工顔料(チバガイギー社製マイクロリスブラック C-K) 10g と 2-エチルヘキサン酸セチル 10g をメチルエチルケトン 50g 中に分散・溶解し、このカーボンブラック分散体にコロネートL(多価イソシアネート、日本ポリウレタン工業(株)製)10g を加えて加温下均質に混合したものを、約 70℃に加温された5%ポリビニルアルコール水溶液 60g 中に 0.5~1.0μm の微小滴となるようホモミキサーで乳化させる。得られた乳化液を攪拌しつつ、そこにジエチレントリアミン1g を水24g 中に溶解した溶液を約30分かけて微量づつ滴下することにより、メチルエチルケトンは揮散して前記カーボンブラック/2-エチルヘキサン酸セチル分散体内包のブラックマイクロカプセル分散体Gが得られた。この分散液中の黒色微粒子は平均粒子径 1.0μm であった。

【0079】(ブラックマイクロカプセル分散体3)n-ブチルメタクリレート 83.8部、n-ブチルアクリレート 89.4部、β-ヒドロキシエチルメタクリレート 37.5部、メタクリル酸 26.7部、グリシジルメタクリレート 12.5部及び「パーブチル O」20.0部から成る混合液を調製した。

【0080】次に、メチルエチルケトン 250部をフラスコに仕込んで、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させた後、上記の混合液を2時間かけて滴下し、滴下終了後、更に同温度で15時間反応させて、固形分

の酸価が 69、数平均分子量 10400 のビニル系樹脂の溶液を得た。この樹脂溶液の不揮発分は 50%、T<sub>g</sub> 35℃であった。

#### 【0081】(1)顔料混練工程

容量 1000mL のステンレス製ビーカーに、上記の樹脂溶液 15.0部、ジメチルエタノールアミン 0.8部及び「#960(三菱化学社製の中級カーボンブラック:平均粒子径 16nm)」15部を加え、イオン交換水を加えて総量が 75部となるようにした後、平均粒子径が 0.5mm のジルコニアビーズ 500部を加えた後、サンドミル(カンペ家庭塗料株式会社製)を用いて、周速 7.9m/s、温度 20℃で 4 時間混練を行なった。混練終了後、ジルコニアビーズをろ別して、塩基で中和されたカルボキシル基を有する樹脂と顔料から成る分散体を水に分散したものを得た。

#### 【0082】(2)ゲル化処理工程

塩基で中和されたカルボキシル基を有する樹脂と顔料から成る分散体を水に分散したものに水を加えて 3 倍に希釈した後、オートクレーブ中で、120℃で加熱ゲル化処理をした。

#### 【0083】(3)酸析工程

ゲル化処理をした後、常温で、ディスパーで攪拌しながら、1 mol/L 塩酸を樹脂が不溶化して顔料に固着するまで加えた。この時の pH は 3~5 であった。

#### 【0084】(4)ろ過及び水洗工程

樹脂が固着した顔料を含有する水性媒体を吸引ろ過した後、塩を水洗して、含水ケーキを得た。

【0085】(5)中和、及び、水性媒体への再分散工程  
含水ケーキをディスパーを用いて攪拌しながら、分散体の pH が 8.5~9.5 となるまで、10% NaOH 水溶液を加えた。更に、1 時間攪拌を続けた後、水を加えて、不揮発分が 20% となるように調整して、カーボンブラックのアニオン性マイクロカプセル顔料分散液 H を得た。

【0086】アニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液 H 中のマイクロカプセル化顔料の粒径を測定した結果、マイクロカプセル化顔料の体積平均粒子径は 113nm で、1000nm 以上の粒子は 0% であった。また、マイクロカプセル中の顔料の含有量は 67% であった。

【0087】(シアンマイクロカプセル分散体)n-ブチルメタクリレート 153.8部、n-ブチルアクリレート 20.4部、β-ヒドロキシエチルメタクリレート 37.5部、メタクリル酸 38.3部及び「パーブチル O」5.0部から成る混合液を調製した。

【0088】次に、メチルエチルケトン 250部をフラスコに仕込んで、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させた後、上記の混合液を 2 時間かけて滴下し、滴下終了後、更に同温度で 15 時間反応させて、固形分の酸価が 98、数平均分子量 12500 のビニル系樹脂の溶液を得た。この樹脂溶液の不揮発分は 51%、T<sub>g</sub> は 30℃であった。

【0089】上記の樹脂溶液 22.1部、「ファストゲン

・ブルー・TGR」(大日本インキ化学工業(株)製の C. I. ピグメント・ブルー 15:3、平均粒子径 50nm、最大粒子径 100nm)14.25部、分散助剤としてジメチルアミノメチル銅フタロシアニン 0.75部、メチルエチルケトン 78.2部、「スーパー・ベッカミン L-109-60」(大日本インキ化学工業(株)製のメラミン樹脂)4.7部及び平均粒子径が 0.5mm のセラミック・ビーズ 300部を、ステンレス製容器に入れた後、その混合物を、ビーズミル分散機を用いて分散させた後、セラミック・ビーズをろ別して、マイクロカプセル化顔料用ペーストを調製した。

【0090】次に、上記マイクロカプセル化顔料用ペースト 40.0部及びジエタノールアミン 0.4部をポリカップに入れた後、攪拌機を用いて混合し、有機溶媒相とした後、この有機溶媒相を攪拌しながら、かつ有機溶媒相に 45KHz の超音波を照射しながら、有機溶媒相中にイオン交換水 50部を 12 時間かけて滴下して、自己分散(転相乳化)させて、アニオン性マイクロカプセル顔料分散液 I を得た。

【0091】更に、このマイクロカプセル化顔料含有水性分散液 I を、85℃で蒸留することによって溶剤を留去させた後、同温度で 5 時間保持して、カプセル壁のゲル化処理を行なった。

【0092】このようにして得たアニオン性マイクロカプセル顔料分散液 I 中のマイクロカプセル化顔料の粒径を「UPA-150」(日機装社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機)を用いて測定した結果、マイクロカプセル化顔料の体積平均粒子径は 146nm で、最大粒子径は 1000nm 以上の粒子は 0% であった。また、マイクロカプセル化顔料含有水性分散液 I の不揮発分濃度は 24.5% で、マイクロカプセル中の顔料の含有量は 51.7% であった。

【0093】(マゼンタマイクロカプセル分散体)スチレン 98.0部、メチルメタクリレート 36.8部、n-ブチルアクリレート 49.0部、β-ヒドロキシエチルメタクリレート 39.2部、メタクリル酸 27.0部及び「パーブチル O」5.0部から成る混合液を調製した。

【0094】次に、メチルエチルケトン 250部をフラスコに仕込んで、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させた後、上記の混合液を 2 時間かけて滴下し、滴下終了後、更に同温度で 15 時間反応させて、固形分の酸価が 76、数平均分子量 17800、T<sub>g</sub> が 45℃のビニル系樹脂の溶液を得た。この樹脂溶液の不揮発分は 48%、T<sub>g</sub> 45℃であった。

【0095】上記の樹脂溶液 23.7部、「ファストゲン・スーパー・マゼンタ・RTS」(大日本インキ化学工業(株)製の C. I. ピグメント・レッド 122、平均粒子径 45nm、最大粒子径 100nm)14.25部、分散助剤としてジメチルアミノメチルキナクリドン 0.75部、メチルエチルケトン 76.6部、「スーパー・ベッカミン L-109-60」

(大日本インキ化学工業(株)製のメラミン樹脂)4.7部及び平均粒子径が 0.5mm のセラミック・ビーズ 300部を、ステンレス製容器に入れた後、その混合物を、ビーズミル分散機を用いて分散させた後、セラミック・ビーズをろ別して、マイクロカプセル化顔料用ペーストを調製した。

【0096】次に、上記マイクロカプセル化顔料用ペースト 40.0部及びジエタノールアミン 0.4部をポリカップに入れた後、攪拌機を用いて混合して、有機溶媒相とした後、この有機溶媒相を攪拌しながら、かつ有機溶媒相に 45KHz の超音波を環射しながら、有機溶媒相中にイオン交換水 50部を 12分間かけて滴下して、自己分散(転相乳化)させて、アニオン性マイクロカプセル顔料分散液 J を得た。

【0097】更に、このマイクロカプセル化顔料含有水性分散液 J を、85℃で蒸留することによって溶剤を留去させた後、同温度で 5 時間保持して、カプセル壁のゲル化処理を行なった。

【0098】このようにして得たアニオン性マイクロカプセル顔料分散液 J 中のマイクロカプセル化顔料の粒径を、シアンマイクロカプセルの場合と同様にして測定した結果、マイクロカプセル化顔料の体積平均粒子径は 153nm で、最大粒子径は 1000nm 以上の粒子は 0% であった。また、マイクロカプセル化顔料含有水性分散液の不揮発分濃度は 23.9% で、マイクロカプセル中の顔料の含有量は 51.7% であった。

【0099】(イエローマイクロカプセル分散体)n-ブチルメタクリレート 171.4部、n-ブチルアクリレート 6.3部、β-ヒドロキシエチルメタクリレート 37.5部、アクリル酸 34.8部及び「パーブチル O」20.0部から成る混合液を調製した。

【0100】次に、メチルエチルケトン 250部をフラスコに仕込んで、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させた後、上記の混合液を 2 時間かけて滴下し、滴下終了後、更に同温度で 15 時間反応させて、固形分の酸価が 95、数平均分子量 8800 のビニル系樹脂の溶液を得た。

【0101】この樹脂溶液の不揮発分は 50%、T<sub>g</sub> は 23℃ であった。

【0102】容量 250mL のガラスビンに、上記の樹脂溶液 15.0部、ジメチルエタノールアミン 0.8部及び「クロモフタル・イエロー・8GN」チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製の C. I. ピグメント・イエロー・128) 15部を加え、イオン交換水を加えて総量が 75部となるようにした後、平均粒子径が 0.5mm のジルコニアビーズ 250g を加えた後、ペイントシェーカーを用いて 4 時間混練を行なった。混練終了後、ジルコニアビーズをろ別して、塩基で中和されたカルボキシル基を有する樹脂と顔料から成る分散体を水に分散したものを得た。

### 【0103】(2)酸析工程

塩基で中和されたカルボキシル基を有する樹脂と顔料から成る分散体を水に分散したものに水を加えて倍に希釈した後、ディスパーで攪拌しながら、1 mol/L 塩酸を樹脂が不溶化して顔料に固着するまで加えた。この時の pH は 3~5 であった。

### 【0104】(3)ろ過及び水洗工程

樹脂が固着した顔料を含有する水性媒体を吸引ろ過した後、塩を水洗して、含水ケーキを得た。

### (4)中和、及び、水性媒体への再分散工程

含水ケーキをディスパーを用いて攪拌しながら、分散体の pH が 8.5~9.5 となるまで 10% NaOH 水溶液を加えた。更に、1 時間攪拌を続けた後、水を加えて、不揮発分が 20% となるように調整して、イエロー色のアニオン性マイクロカプセル顔料分散液 K を得た。

【0105】シアンマイクロカプセルの場合と同様にして、アニオン性マイクロカプセル顔料分散液 K 中のマイクロカプセル化顔料の粒径を測定した結果、マイクロカプセル化顔料の体積平均粒子径は 179nm で、1000nm 以上の粒子は 0% であった。また、マイクロカプセル中の顔料の含有量は 67% であった。

### 【0106】[実施例 1]

自己分散ブラック顔料分散液 A	20部
ブラックマイクロカプセル分散体 F	30部
グリセリン	10部
尿素	15部
純水	25部

以上の成分を混合し、充分攪拌し溶解して、ブラックの顔料インクを調製した。

【0107】このインクを水性ボールペンに充填し筆記したところ、文字品位が良好でスムーズな筆記が出来た。

### 【0108】[実施例 2]

自己分散ブラック顔料分散液 A	20部
ブラックマイクロカプセル分散体 G	30部
グリセリン	10部
尿素	15部
純水	25部

以上の成分を混合し、充分攪拌し溶解して、ブラックの顔料インクを調製した。

【0109】このインクを水性ボールペンに充填し筆記したところ、文字品位が良好でスムーズな筆記が出来た。

### 【0110】[実施例 3]

自己分散ブラック顔料分散液 B	25部
ブラックマイクロカプセル分散体 H	19部
グリセリン	6部
トリメチロールプロパン	6部
ジェチレングリコール	6部
アセチレノール EH	0.1部

BC-40TX 0.5部  
 純水 37.4部  
 アセチレノールEH:川研ファインケミカル社製アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物BC-40TX:日光ケミカルズ社製セチルアルコールエチレンオキサイド付加物(40ユニット)以上の成分を混合し、充分攪拌して溶解した後、ポアサイズ 2.5 $\mu$ mのマイクロフィルター(富士フィルム製)にて加圧濾過し、顔料分約5%のブラックの顔料インクを調製した。

【0111】上記のインクを用いて、記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置BJF-600(キヤノン製)を用いてプリント評価を行なった。

【0112】評価に用いた用紙は以下の5種類である。

Aキヤノン製PPC用紙	PB-ペーパー
Bゼロックス製PPC用紙	4024
Cキヤノン製コート紙	HR-101
Dキヤノン製光沢紙	GP-301
Eキヤノン製光沢フィルム	HG-201

実施例3のインクは、A、BのPPC用紙に対してマクベス製印字濃度測定器において1.35以上の良好な印字濃度を示した。また、印字1日後に、荷重40g/cm<sup>2</sup>の分銅にて擦過性試験を行なったところ、全ての用紙で汚れを生じなかった。

【0113】[比較例1]

自己分散ブラック顔料分散液B	50部
グリセリン	6部
トリメチロールプロパン	6部
ジエチレングリコール	6部
アセチレノールEH	0.1部
純水	31.4部

以上の成分を混合し、充分攪拌して溶解した後、ポアサイズ 2.5 $\mu$ mのマイクロフィルター(富士フィルム製)にて加圧濾過し、顔料分5%のブラックの顔料インクを調製した。

【0114】このインクを用いて実施例3と同様の試験を行なったところ、C~Eのインクジェット専用紙において、汚れを生じてしまった。

【0115】[比較例2]

ブラックマイクロカプセル分散体H	38部
グリセリン	6部
トリメチロールプロパン	6部
ジエチレングリコール	6部
アセチレノールEH	0.1部
BC-40TX	0.5部
純水	43.4部

以上の成分を混合し、充分攪拌して溶解した後、ポアサイズ 2.5 $\mu$ mのマイクロフィルター(富士フィルム製)にて加圧濾過し、顔料分約5%のブラックの顔料イデクを調

製した。

【0116】このインクを用いて実施例3と同様の試験を行なったところ、A、BのPPC用紙において、印字濃度が1.25以下になってしまった。

【0117】[実施例4]実施例3のインクにおいて、BC-40の含有量を1部、2部、3部、5部、7部とし、BC-40の増量分純水を減量させたインクを調整した。

【0118】これらのインクを用いて、インク滴の飛翔状態を顕微鏡を通してCCDカメラにて直接観測する装置を用い、インク滴の飛翔状態を観察した。

【0119】BC-40の添加と共にインク滴の飛翔は安定し、インク滴そのものも大きくなった。この効果は2%添加付近で最大となり、5%までは安定した。7%添加ではおそらくインク粘度の関係で、高周波数でインクを吐出させたとき問題ない程度であるが、若干インク滴が小さくなった。

【0120】[実施例5]

(シアン顔料インク)

自己分散シアン顔料分散液C	15部
シアンマイクロカプセル分散体I	12部
グリセリン	6部
トリメチロールプロパン	6部
ジエチレングリコール	6部
アセチレノールEH	0.1部
BO-50	0.5部
純水	54.4部

BO-50:日光ケミカルズ社製オレイルアルコールエチレンオキサイド付加物(50ユニット)

(マゼンタ顔料インク)

自己分散マゼンタ顔料分散液D	15部
マゼンタマイクロカプセル分散体J	12部
グリセリン	6部
トリメチロールプロパン	6部
ジエチレングリコール	6部
アセチレノールEH	0.1部
BC-30TX	0.5部
純水	54.4部

BC-30TX:日光ケミカルズ社製セチルアルコールエチレンオキサイド付加物(30ユニット)

(イエロー顔料インク)

自己分散イエロー顔料分散液E	15部
イエローマイクロカプセル分散体K	11部
グリセリン	6部
トリメチロールプロパン	6部
ジエチレングリコール	6部
アセチレノールEH	0.1部
BL-25	0.5部
純水	54.4部

BL-25:日光ケミカルズ社製ラウリルアルコールエチレンオキサイド付加物(20ユニット)

以上の成分を混合し、充分攪拌して溶解した後、ポアサイズ  $2.5\mu\text{m}$  のマイクロフィルター(富士フィルム製)にて加圧濾過し、それぞれ顔料分約3%のシアン、マゼンタ、イエローの顔料インクを調製した。

【0121】上記のインクと実施例3のブラックインクを用いて、記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置BJF-600(キヤノン製)と、記録信号に応じた力学的エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置PM-750C(セイコーエプソン製)を用いてカラープリント評価を行なった。

【0122】どちらのプリンタにおいても、全ての評価紙に対して良好なカラー画像と優れた耐擦過性を示し、異色間で色が鱗んだり色の不均一な混合を生じるといったブリーディングを生じなかった。

【0123】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、多様な用紙に対して良好な印字品位と耐堅牢性を持つ水性インクを提供し、特にインクジェット記録に用いた場合に優れた品位の堅牢性に優れた画像を安定して記録し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】インクジェット記録装置のヘッドの一例を示す縦断面図である。

【図2】インクジェット記録装置のヘッドの一例を示す横断面図である。

【図3】図1に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

【図4】インクジェット記録装置の一例を示す概略斜視図である。

【図5】インクカートリッジの一例を示す縦断面図である。

【図6】記録ユニットの一例を示す斜視図である。

【図7】インクジェット記録ヘッドの別の構成例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

13:ヘッド

14:インク溝

\*15:発熱ヘッド

16:保護膜

17-1、17-2:電極

18:発熱抵抗体層

19:蓄熱層

20:基板

21:インク

22:吐出オリフィス(微細孔)

23:メニスカス

24:インク小滴

25:被記録材

26:マルチ溝

27:ガラス板

28:発熱ヘッド

40:インク袋

42:栓

44:インク吸収体

45:インクカートリッジ

51:給紙部

52:紙送りローラー

53:排紙ローラー

61:ブレード

62:キャップ

63:インク吸収体

64:吐出回復部

65:記録ヘッド

66:キャリッジ

67:ガイド軸

68:モーター

69:ベルト

70:記録ユニット

71:ヘッド部

72:大気連通口

80:インク流路

81:オリフィスプレート

82:振動板

83:圧電素子

84:基板

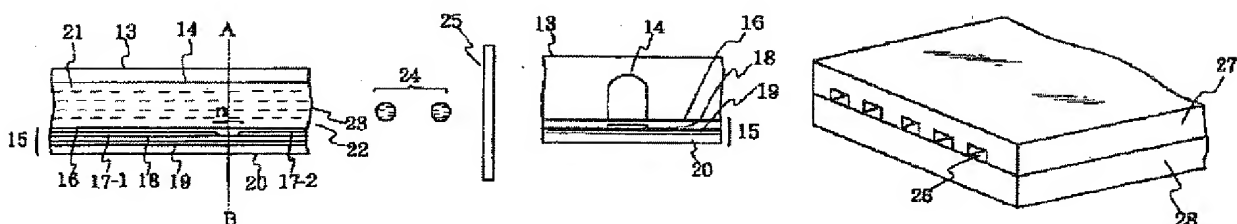
85:吐出口

\*40

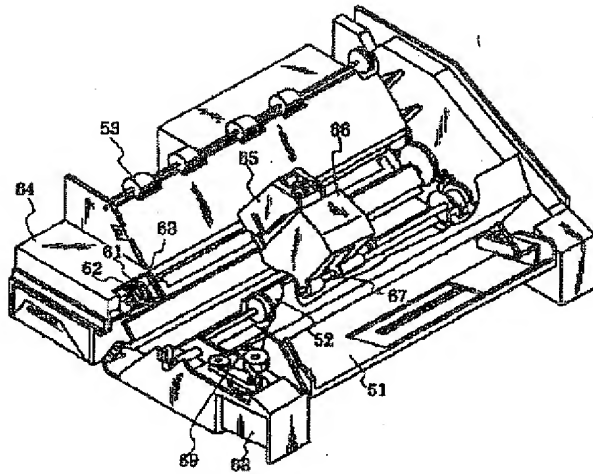
【図1】

【図2】

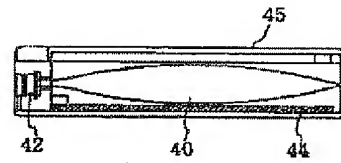
【図3】



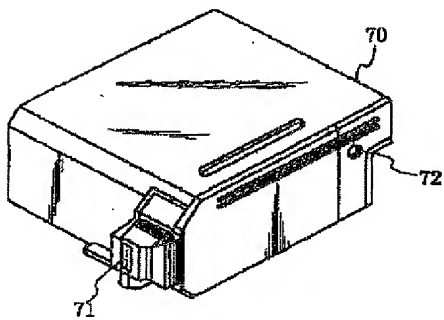
【図4】



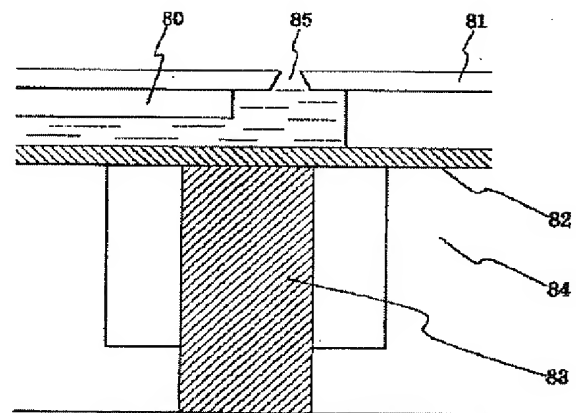
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 小池 祥司  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内



F ターム(参考) 2C056 EA13 FA03 FA04 FA10 FC02  
2H086 BA15 BA53 BA55 BA59 BA62  
4J037 AA02 AA30 CB21 CC02 CC03  
CC06 CC12 CC13 CC14 CC15  
CC16 CC17 CC22 CC23 CC24  
CC26 CC27 CC28 EE03 EE06  
EE11 EE43 FF15  
4J039 AB01 AB02 AB05 AB07 AB11  
AB12 AD01 AD03 AD04 AD05  
AD06 AD08 AD09 AD10 AD14  
AE01 AE02 AE03 AE04 AE05  
AE06 AE07 AE08 AE11 AF07  
BA04 BC12 BC19 BC39 BC60  
BD03 BE01 BE22 CA06 DA02  
EA15 EA16 EA17 EA19 EA35  
EA38 EA42 GA24